(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 18. Juli 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/054870 A2

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 43/90, 43/50 // (A01N 43/90, 43:40, 37:50) (A01N 43/50, 43:40, 37:50)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00237
- (22) Internationales Anmeldedatum:

12. Januar 2002 (12.01.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 01 921.1

16. Januar 2001 (16.01.2001) Di

- von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE). PTOCK, Arne [DE/DE]; Tiroler Strasse 33, 67065 Ludwigshafen (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, 64646 Heppenheim (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Ginsterstrasse 17, 67112 Mutterstadt (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, 67434 Hambach (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, 67117 Limburgerhof (DE). SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Strasse 30, 76829 Landau (DE). SCHELBERGER,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN

$$F_3C$$
 OCH_3
 OCH_3
(IIa)

- (57) Abstract: The invention relates to fungicide mixtures containing A) imidazole derivatives of formula (I) wherein R^1 and R^2 represent halogen and phenyl which can be substituted by halogen or alkyl, or R^1 and R^2 together with the bridging C=C double bond form a 3,4-difluoromethylene dioxyphenyl group, R^3 represents cyano or halogen, and R^4 represents di-(C_1 - C_4 -alkyl) amino or isoxazol-4-yl which can carry two C_1 - C_4 alkyl radicals; and B) at least one phenylacetic acid derivative (II) selected from the group of formulae (IIa) to (IIe), in a synergistically active quantity. The invention also relates to methods for controlling pathogenic fungiusing mixtures of compounds (I) and (II) (IIa to IIe), in addition to agents containing the same.
- (57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend A) Imidazolderivate der Formel (I) in der R¹ und R² Halogen und Phenyl, welches durch Halogen oder Alkyl substituiert sein kann, bedeuten oder R¹ und R² gemeinsam mit der überbrückenden C=C-Doppelbindung eine 3,4-Difluormethylendioxyphenyl-Gruppe bilden; R³ Cyano oder Halogen, und R⁴ Di-(C₁-C₄-alkyl) amino oder Isoxazol-4-yl, welches zwei C₁-C₄-Alkylreste tragen kann, bedeuten; und B) mindestens eine Phenylessigsäurederivat II ausgewählt aus der Gruppe der Formeln (IIa) bis (IIe) in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II (IIa bis IIe) und sie enthaltende Mittel.



Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, 67161 Gönnheim (DE). HADEN, Egon [DE/DE]; Römerstrasse 1, 67259 Kleinniedesheim (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

 ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/054870 PCT/EP02/00237

Fungizide Mischungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend

A) Imidazolderivate der Formel I

10

in der R^1 und R^2 Halogen und Phenyl, welches durch Halogen oder $C_1-C_4-Alkyl$ substituiert sein kann, bedeuten oder

 R^1 und R^2 gemeinsam mit der überbrückenden C=C-Doppelbindung eine 3,4-Difluormethylendioxyphenyl-Gruppe bilden;

20

- R³ Cyano oder Halogen, und
- R^4 Di- $(C_1-C_4-alkyl)$ amino oder Isoxazol-4-yl, welches zwei $C_1-C_4-Alkyl$ reste tragen kann, bedeuten; und
 - B) mindestens ein Phenylessigsäurederivat II ausgewählt aus der Gruppe der Formeln IIa bis IIe:

30

35

40

WO 02/054870 PCT/EP02/00237

$$F_3C$$
 OCH_3
IIe

in einer synergistisch wirksamen Menge.

- 15 Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II (IIa bis IIe) und die Verwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II zur Herstellung derartiger Mischungen.
- 20 Die Imidazolderivate der Formel I, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze sind aus der Literatur bekannt (EP-A 298 196, WO-A 97/06171).

Ebenfalls bekannt sind die Phenylessigsäurederivate der Formel II 25 (IIa bis IIe), ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze (EP-A 278 595, EP-A 398 692, EP-A 460 575, WO 97/15552).

Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen I und II 30 lagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilzen aufweisen (synergisti-

sche Mischungen).

35 Demgemäß wurde die eingangs definierte Mischung gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II oder bei Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen,

40 als mit den Einzelverbindungen allein.

Die Formel I repräsentiert insbesondere Imidazolderivate der Formel I, in der R1 Halogen, insbesondere Chlor bedeutet und R2 für Tolyl, insbesondere p-Tolyl steht.

5

3

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der \mathbb{R}^4 Dimethylamino bedeutet.

Daneben ist die Verbindung der Formel Ia (common name: 5 cyazofamid) besonders bevorzugt. Sie ist aus EP-A 298 196 bekannt.

10 $\begin{array}{c|c}
C1 & N & CN \\
N & CH_3 & CH_3
\end{array}$ $\begin{array}{c|c}
CH_3 & CH_3
\end{array}$

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der R¹ und 15 R² gemeinsam mit der überbrückenden C=C-Doppelbindung eine 3,4-Difluormethylendioxyphenylgruppe bilden.

Daneben sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen R^4 3,5-Dimethylisoxazol-4-yl bedeutet.

20

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ib, in der X Halogen bedeutet.

30 Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Jod. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ib, in denen X für Brom (Ib.1) oder Chlor (Ib.2) steht.

Bevorzugt sind die Zweier-Mischungen enthaltend ein Imidazolderi-35 vat I und ein Phenylessigsäurederivat II.

Besonders bevorzugt sind die Mischungen der Verbindung Ia mit einem Phenylessigsäurederivat aus der Gruppe der Formeln IIa bis IIe.

40

Die Verbindungen I und II sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden. Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

5 Als organischen Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure in Frage.

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Calcium, Magnesium, Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II (IIa bis IIe) ein, denen man weitere 20 Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

25 Die Mischungen aus den Verbindungen I und II bzw. die Verbindungen I und II gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

- 40 Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten
- 45 an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zukkerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinera

5

(Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara

5 viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Bananen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, 10 beispielsweise gegen Paecilomyces variotii.

Die Verbindungen I und II können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Aus-15 wirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:200, insbesondere 10:1 bis 1:100, vorzugsweise 5:1 bis 1:50 angewendet.

20

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 3,0 kg/ha.

25

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

30 Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0.05 bis 0.3 kg/ha.

Bei der Saatqutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an 35 Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen

- 40 I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.
- 45 Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form

von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden.

5 Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, 10 z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, 15 Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryletherund Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Heptaund Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationspro-

- 20 dukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether,
- 25 Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

30

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I oder II oder der Mischung aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

35

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

- 40 Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat,
- 45 Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Pro-

• WO 02/054870 PCT/EP02/00237

7

dukte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, 5 vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I oder II bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

10 Die Anwendung der Verbindungen I oder II, der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei 15 getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

20 Anwendungsbeispiel

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

- 25 Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.
- 30 Die Auswertung erfolgte durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte wurden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (W) wurde nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

$$W = (1 - \alpha) \cdot 100/\beta$$

α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

 β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

WO 02/054870 PCT/EP02/00237

8

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds <u>15</u>, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

5 Colby Formel: $E = x + y - x \cdot y / 100$

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- 10 x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
 - y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b
- Anwendungsbeispiel: Protektive Wirksamkeit gegen die Krautfäule an Tomaten verursacht durch *Phytophthora infestans*

Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate St.

Pierre" wurden mit einer wäßrigen Suspension, die aus einer

Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und

5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht.

Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer kalten wäßrigen

Zoosporenaufschwemmung von Phytophthora infestans mit einer

Dichte von 0,25 x 106 Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden die

Pflanzen in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen

zwischen 18 und 20°C aufgestellt. Nach 6 Tagen hatte sich die

Krautfäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontroll
pflanzen so stark entwickelt, daß der Befall visuell in % ermit
telt werden konnte.

35

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

5	Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzen- tration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
	1	Kontrolle (unbehandelt)	(95 % Befall)	0
10	2	Cyazofamid Ia	0,2 0,1 0,05	84 74 58
	3	Ib.1	0,2 0,1 0,05	87 73 47
15	4	IIa	2 1 0,5	58 58 5
	5	IIb	0,1 0,05	74 47
	6	IId	2 1 0,5	68 58 37
20				

Tabelle B - erfindungsgemäße Kombinationen

25	Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
	7	Ia + IIa 0,05 + 0,5 ppm 1 : 10	100	89
30	8	Ia + IIa 0,1 + 0,5 ppm 1 : 5	100	75
	9	Ia + IIa 0,2 + 0,5 ppm 1 : 2,5	100	85
35	10	Ia + IIa 0,05 + 1 ppm 1 : 20	100	82
	11	Ia + IIa 0,05 + 2 ppm 1 : 40	100	82
40	12	Ib.1 + IIa 0,05 + 0,5 ppm 1 : 10	100	89
	13	Ib.1 + IIa 0,1 + 0,5 ppm 1 : 5	100	74
45	14	Ib.1 + IIa 0,2 + 0,5 ppm 1 : 2,5	100	88

• WO 02/054870 PCT/EP02/00237

	Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
5	15	Ib.1 + IIa 0,05 + 1 ppm 1 : 20	100	78
	16	Ib.1 + IIa 0,05 + 2 ppm 1 : 40	100	78
10	17	Ia + IIb 0,1 + 0,05 ppm 2 : 1	100	86
	18	Ia + IIb 0,05 + 0,1 ppm 1 : 2	100	89
15	19	Ia + IIb 0,1 + 0,05 ppm 2 : 1	100	86
20	20	Tb.1 + IIb 0,05 + 0,1 ppm 1 : 2	97	86
	21	Ia + IId 0,05 + 0,5 ppm 1 : 10	100	89
25	22	Ia + IId 0,1 + 0,5 ppm 1 : 5	100	83
	23	Ia + IId 0,05 + 1 ppm 1 : 20	100	82
30	24	Ia + IId 0,05 + 2 ppm 1 : 40	100	87
	25	Ib.1 + IId 0,05 + 0,5 ppm 1 : 10	100	89
35	26	Ib.1 + IId 0,1 + 0,5 ppm 1 : 5	100	83
	27	Ib.1 + IId 0,05 + 1 ppm 1 : 20	100	78
40	28	Ib.1 + IId 0,05 + 2 ppm 1 : 40	100	83

^{*)} berechnet nach der Colby-Formel

⁴⁵ Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

Patentansprüche:

1. Fungizide Mischungen, enthaltend

5

A) Imidazolderivate der Formel I

$$\begin{array}{c}
R^{1} \\
N \\
R^{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
N \\
R^{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
SO_{2}-R^{4}
\end{array}$$

in der R^1 und R^2 Halogen und Phenyl, welches durch Halogen oder $C_1-C_4-Alkyl$ substituiert sein kann, bedeuten oder

15

R¹ und R² gemeinsam mit der überbrückenden C=C-Doppelbindung eine 3,4-Difluormethylendioxyphenyl-Gruppe bilden;

R3 Cyano oder Halogen, und

20

- R^4 Di- $(C_1-C_4-alkyl)$ amino oder Isoxazol-4-yl, welches zwei $C_1-C_4-Alkyl$ reste tragen kann, bedeuten; und
- 25 B) mindestens ein Phenylessigsäurederivat II ausgewählt aus der Gruppe der Formeln IIa bis IIe:

$$F_3C \longrightarrow N \longrightarrow OCH_3$$

$$OCH_3$$
IIa

$$F_3C \longrightarrow OCH_3$$
IIe

in einer synergistisch wirksamen Menge.

15 2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, wobei das Imidazolderivat I der Formel Ia

20
$$H_{3}C$$

$$O = S - N$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

entspricht.

35

40

25 3. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, wobei das Imidazolderivat I der Formel Ib

wobei X Chlor oder Brom bedeutet, entspricht.

4. Fungizide Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Imidazolderivate I, zu dem Phenylessigsäurederivat der Formel II 20:1 bis

1:200 beträgt.
 Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit Imidazolderivaten der Formel I ge-

mäß Anspruch 1 und Phenylessigsäurederivaten der Formel II gemäß Anspruch 1 behandelt.

• WO 02/054870 PCT/EP02/00237

13

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Imidazolderivate der Formel I gemäß Anspruch 1 und Phenylessigsäurederivate der Formel II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Imidazolderivate der Formel I gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 2,5 kg/ha aufwendet.

10

5

- 8. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phenylessigsäurederivate der Formel II gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 10 kg/ha aufwendet.
- 15 9. Fungizides Mittel, das in zwei Teilen konditioniert ist, wobei der eine Teil Imidazolderivate der Formel I gemäß Anspruch 1 in einem festen oder flüssigen Träger enthält und der andere Teil Phenylessigsäurederivate der Formel II gemäß Anspruch 1 in einem festen oder flüssigen Träger enthält.

20

25

30

35